



# Espacenet

## Bibliographic data: JP 11035655 (A)

### PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR LACTATE-BASED POLYETHER COPOLYMER

**Publication date:** 1999-02-09  
**Inventor(s):** IMAMURA AKIYUKI ±  
**Applicant(s):** DAINIPPON INK & CHEMICALS ±  
**Classification:** - **international:** C08G18/48; C08G65/26; C08G65/32; C08L101/16; (IPC1-7): C08G18/48; C08G65/26; C08G65/32  
 - **european:**  
**Application number:** JP19970192395 19970717  
**Priority number (s):** JP19970192395 19970717  
**Also published as:** ● JP 4074908 (B2)

### Abstract of JP 11035655 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing biodegradable high molecular lactate-based polyether copolymers each having a high molecular weight, thermal-resistant and having a rigidity, flexibility and transparency suitable for their use. **SOLUTION:** This method comprises reacting (C) a lactate-based polyether copolymer from (A) a lactide and (B) polyethyleneglycol at a weight ratio (A)/(B) of (50:50)-(98:2) with (E) a lactate-based polyether copolymer from (A) a lactide and (D) polypropylene-glycol at a weight ratio (A)/(D) of (50:50)-(98:2) at a weight ratio (C)/(E) of (80:20)-(10:90) in the presence of a chain extender having a multifunctional group reactive with hydroxyl groups at 0.1-10 wt.%, based on the total weight of (C) and (E) or reacting (H) a lactate-based polyether copolymer from (A) a lactide with (G) a block copolymer from ethylene oxide and propylene oxide at a weight ratio (A)/(G) of (50:50)-(98:2) with (F) the chain extender at 0.1-10 wt.%, based on (H).

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35655

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/48

C 0 8 G 18/48

Z

65/26

65/26

65/32

65/32

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-192395

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月17日

(72) 発明者 今村 彰志

千葉県佐倉市大崎台2-15-13

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法

(57) 【要約】

造方法。

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、高分子量で耐熱性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性の高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ラクタイド(A)とポリエチレングリコール(B)とを、重量比(A)/(B)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(C)と、ラクタイド(A)とポリプロピレングリコール(D)とを、重量比(A)/(D)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(E)とを、(C)/(E)の重量比が80/20~10/90で、(C)と(E)との総和に対して0.1~10重量%の、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)の存在下に反応させるか、ラクタイド(A)と、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)とを、重量比(A)/(G)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(H)と鎖延長剤(F)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** ラクタイド(A)とポリエチレングリコール(B)とを、重量比(A)/(B)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(C)と、ラクタイド(A)とポリプロピレングリコール(D)とを、重量比(A)/(D)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(E)とを、(C)/(E)の重量比が80/20~100/90で、(C)と(E)との総和に対して0.1~10重量%の、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)の存在下に、反応させることを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【請求項2】** ラクタイド(A)と、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)とを、重量比(A)/(G)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(H)と、(H)に対して0.1~10重量%の、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【請求項3】** 水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジイソシアネートであることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【請求項4】** 水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【請求項5】** 水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジカルボン酸、ジカルボン酸の酸無水物、ジカルボン酸ジアルキルエステルから成る群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【請求項6】** 請求項1~5のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の反応後に、重合触媒に対する触媒失活剤を添加することを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、シート・フィルム材料等の成形樹脂、塗料樹脂、インキ用樹脂、医療資材用樹脂、接着剤樹脂、紙へのラミネーション用樹脂、発泡樹脂材料等に有用な、種々の成形加工が可能な、生分解性の高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法に関する。

**【0002】** 詳しくは、本発明による高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体は、生分解性、透明性を有し、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形等の種々の方法による成形加工を行うことができ、汎用樹脂に使用される既存装置を用いて成形することが可能で、成形用樹

脂、塗料樹脂、インキ用樹脂、接着剤樹脂、医療用樹脂等に有用であり、特に包装材成形用樹脂に有用である。

**【0003】** 例えば、押出成形シートの加工品として、トレイ、カップ、蓋材、ブリスター等に、フィルム加工品としては、ラップ包装用、シュリンク包装用、ストレッチ包装用等に、またゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有利に使用できる。その他押出成形品の農業・漁業資材用途として、農業用マルチフィルム、農薬の徐放剤シート、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット、漁網、海苔養殖網、釣り糸等が、また衛生用品として紙おむつ、生理用品等が、医療用等として人工腎臓、縫合糸等が挙げられる。ブロー成形品としては、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等が挙げられる。紙とのラミネート品としては、トレイ、カップ等のワンウェイ容器、メガホン等の用途に用いられる。

**【0004】** また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、蓋、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペンなどの文房具等に応用できる。その他、結束テープ、プリペイドカード、風船、パンティーストッキング、ヘアークラップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアークラップ、ロープ、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、ホットメルト接着剤、煙草のフィルター、船底塗料等の各種の用途が挙げられる。

**【0005】**

**【従来の技術】** 近年、環境問題等から、優れた生分解性を有する乳酸系ポリマーを、広く汎用ポリマーとして活用しようとする研究が盛んに行われ、製造方法に関する多くの研究、特許出願がなされている。しかし従来公知の乳酸もしくはラクタイドの重合体であるポリ乳酸、もしくは乳酸と他のモノマーとの共重合体は、成形性、透明性、耐熱性において十分満足な性能を有しているとは言い難く、特殊な用途を除いては、汎用樹脂として用いるには問題点があり、これらポリ乳酸系ポリマーの改良が盛んに行われている。

**【0006】** 特開平1-108226号公報には、ポリ乳酸セグメントとポリプロピレングリコールセグメントからなるブロック共重合体、その製造方法、共重合体フィルム及び共重合体繊維について記載されている。しかしながら、ポリプロピレングリコールセグメントが共重合体中の30重量%を越えると高分子量化が難しくなり、フィルム化や繊維化が困難となる。

**【0007】** また、特開平3-45265号公報には、医用組成物としてポリ乳酸とポリエチレングリコールの共重合体について記載されている。しかし、この製造方法は最初にポリ乳酸を重合した後、ポリエチレングリコールと反応させるため、ポリ乳酸を軟化しないしは溶融させる必要がある。また、ポリ乳酸を重合した後、ポリエチレングリコールを加えて重合を行う方法も知られてい

る。

【0008】しかし、どちらの方法もラクタイドとポリエチレングリコールから製造する方法に比べて、重合時間が長く熟履歴がかかる為、着色しやすい。更に、反応する末端基の数が少ないため反応時間がより長くなる。また、重合工程も2回となる等、簡便な製造方法とは言えない。加えて、これらの方法で得られた共重合体は分子量が低く、半ワックス状のものであり、本発明の利用分野の1つであるフィルム・シート、射出成形等に適した成形品を得ることは難しい。

【0009】また、特表平6-508831号公報には、ポリオキシエチレンとポリ乳酸のブロック共重合体から成るナノ粒子について記載されている。この発明は医療用途を目的としており、乳酸系ポリマー部分は乳酸のDおよびL異性体を50:50含むポリマーで、得られる共重合体はガラス転移点が殆ど無い非晶性ポリマーで、工業用途に適する耐熱性を有さず、汎用成形物等の樹脂材料としては適したものではなかった。

【0010】また、特開平5-295075号公報には、ポリプロピレングリコール、ラクタイド、プロピレンオキシドを複合金属シアン化物錯体触媒の存在下に反応させ、分子量2,000前後の乳酸系ポリマーを得た後、ジイソシアネートを反応させることが記載されている。この発明は医療用途の機械的強度の向上を目的としている。しかし、これでも、得られる共重合体はラクタイドの共重合比が低く、分子量も低いポリマーであり、工業用途に適する耐熱性、高分子量は得られておらず、汎用の成形物等の樹脂材料としては適していなかった。

【0011】これら従来の技術をまとめてみると、十分な強度、耐熱性、熱安定性を持たせると、脆く、柔軟性に欠くポリマーとなり、また、十分な柔軟性、透明性を持たせると高分子量化が困難になり、強度、耐熱性、熱安定性に乏しくなる傾向があった。従って、高分子量で耐熱性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性ポリマーの開発が囑望されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、高分子量で耐熱性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性の高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討の結果、ラクタイドとポリエチレングリコールとを共重合した乳酸系ポリエーテル共重合体と、ラクタイドとポリプロピレングリコールとを共重合した乳酸系ポリエーテル共重合体とを、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤と反応させることにより、或いは、ラクタイドと、エチレンオキシド及びプロピレ

ンオキシドからなるブロックコポリマーとを共重合した乳酸系ポリエーテル共重合体と、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤とを反応させることにより、

【0014】ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールを1種類使用しただけでは達成できなかった高い耐熱性を発現できることや、ポリエーテルポリオールの割合を少量にして、耐熱性と剛性を持たせた場合でも、鎖延長剤とを反応させることにより、従来の乳酸系ポリエーテル共重合体に比べ、高い耐熱性を有したまま脆さが消失し、耐熱性、剛性及び高靱性の高い性質を発現する等、種々の乳酸系ポリエーテル共重合体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明は、

(1)ラクタイド(A)とポリエチレングリコール(B)とを、重量比(A)/(B)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(C)と、ラクタイド(A)とポリプロピレングリコール(D)とを、重量比(A)/(D)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(E)とを、(C)/(E)の重量比が80/20~10/90で、(C)と(E)との総和に対して0.1~10重量%の水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)の存在下に、反応させることを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法、

【0016】(2)ラクタイド(A)と、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)とを、重量比(A)/(G)=50/50~98/2で共重合させた乳酸系ポリエーテル共重合体(H)と、(H)に対して0.1~10重量%の水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)とを反応させることを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法、

【0017】(3)水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジイソシアネートであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法、

(4)水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジエポキシ化合物であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法、

【0018】(5)水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)が、ジカルボン酸、ジカルボン酸の酸無水物、ジカルボン酸ジアルキルエステルから成る群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、上記の(1)又は(2)に記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法、及び、

(6)上記の(1)~(5)のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテル共重合体の反応後に、重合触媒に対す

る触媒失活剤を添加することを特徴とする乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法を含むものである。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するラクタイドは、乳酸を2分子間で環状エステル化した化合物で、立体規則性を有するモノマーである。ラクタイドにはL-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイド及びL-乳酸及びD-乳酸からなるmeso-ラクタイドが存在する。

【0020】L-ラクタイド、またはD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点が得られるが、本発明の乳酸系ポリエーテル共重合体及びその製造方法では、これら3種のラクタイドを組み合わせることで、用途に応じた好ましい樹脂特性を実現できる。本発明では高い熱物性を発現するため、使用するラクタイド(A)はL-ラクタイドを総ラクタイド中、75%以上含むものが好ましく、更に高い熱物性を発現するためには、ラクタイドはL-ラクタイドを総ラクタイド中90%以上を含むものが好ましい。

【0021】本発明で用いるポリエチレングリコール(B)、ポリプロピレングリコール(D)及びエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)は、末端が水酸基のジオールタイプや、末端が水酸基に更に枝分かれ末端に水酸基を有するトリオール以上のものでも特に種類を問わないが、中でも生分解性、汎用性等を考えると直鎖状ポリエチレングリコール、直鎖状ポリプロピレングリコール、直鎖状ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールが特に好ましい。

【0022】また、ポリエチレングリコール(B)、ポリプロピレングリコール(D)、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)の分子量は、重量平均分子量で200~200,000であることが好ましい。更に生分解性の観点から、重量平均分子量で200~10,000程度であることがより好ましい。

【0023】また、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの重量比は、80/20~10/90であることが好ましく、耐熱性の観点から、70/30~30/70であることがより好ましい。乳酸系ポリエーテル共重合体(C)に関しては、ラクタイド(A)とポリエチレングリコール(B)とを共重合する際の重量比は(A)/(B)=50/50~98/2であり、耐熱性、柔軟性及び強度面から60/40~95/5であることがより好ましい。

【0024】乳酸系ポリエーテル共重合体(E)に関しては、ラクタイド(A)とポリプロピレングリコール(D)とを共重合する際の重量比は(A)/(D)=5

0/50~98/2であり、耐熱性、柔軟性及び強度面から60/40~95/5であることがより好ましい。乳酸系ポリエーテル共重合体(C)と、乳酸系ポリエーテル共重合体(E)と、水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)とを反応する際の(C)/(E)の重量比は(C)/(E)=80/20~10/90であり、耐熱性、柔軟性及び強度面から70/30~30/70であることがより好ましい。

【0025】乳酸系ポリエーテル共重合体(H)に関しては、ラクタイド(A)とエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー(G)とを共重合する際の重量比は(A)/(G)=50/50~98/2であり、耐熱性、柔軟性及び強度面から60/40~95/5であることがより好ましい。水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)は、水酸基と反応性の多官能基を持つものであれば特に限定されないが、汎用性及び反応の容易性の見地からは、多官能のイソシアネート、多官能のエポキシ化合物、及び多官能のカルボン酸及び/又はその酸無水物及び/又はそのアルキルエステルが好ましい。

【0026】また、鎖延長剤を使用した場合、用いる鎖延長剤の種類によって、得られるポリマーの物性が異なってくるため、要求性能により、これらの鎖延長剤を使い分けることが好ましい。具体的には、引張伸び或いはフィルムインパクト強度を大きくしたい場合は、柔軟性を発現する効果が優れた、イソシアネート基を有する鎖延長剤を用いることが好ましい。耐熱性を向上させる場合には、エポキシ化合物が好ましい。また、分解性を考慮した場合は、3種類の結合の中では特に加水分解されやすいエステル結合を作るカルボン酸類が優れている。

【0027】ここで3種類の鎖延長剤に関してそれぞれ詳述を加えると、多官能のイソシアネートは、一般に市販されているものでよく、特に限定はないが、具体例を挙げれば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、

【0028】またはこれらのジイソシアネートでポリエチレングリコール或いはポリプロピレングリコール或いはポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)共重合体の両末端を修飾したものに代表されるジイソシアネートでジイソシアネート修飾したポリエーテルや、ジイソシアネートで修飾したポリエステル、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0029】更に成形加工時に熱安定性の良いウレタン結合含有ラクタイド系ポリエステルを得る目的で、多官能性イソシアネートが3官能性以上のものを用いること

ができる。例えば、ペンタエリスリトールを2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールを2官能性イソシアネートで修飾した化合物、上記の多価イソシアネートで修飾したポリエーテル、同様な多価イソシアネートで修飾したポリエステル並びにトリフェニルメタントリイソシアネート等の使用が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種類以上組み合わせで使用することが出来る。

【0030】その中でも得られる乳酸系ポリエーテル共重合体の物性及びゲル化等を防ぐ反応性制御の容易性の見地からは、ジイソシアネートがより好ましく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ジイソシアネートでポリエチレングリコール或いはポリプロピレングリコール或いはポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)共重合体の両末端修飾したものが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種類以上組み合わせで使用することが出来る。

【0031】また、多官能のカルボン酸及び/又はその酸無水物及び/又はそのアルキルエステルは、一般に市販されているものでよく、特に限定はないが、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、コハク酸ジメチル、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、アゼライン酸、セバシン酸、セバシン酸ジメチル、ブラシル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。

【0032】3官能以上の多価カルボン酸の例としては、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸等が挙げられる。特にトリメリット酸、ピロメリット酸が好ましい。カルボン酸無水物の例としては、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタテトラカルボン酸無水物、シクロヘキサントトラカルボン酸無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種類以上組み合わせで使用することが出来る。

【0033】その中でも得られる乳酸系ポリエーテル共重合体の物性及びゲル化等を防ぐ反応性制御の容易性の見地からは、ジカルボン酸類がより好ましく、例えば、コハク酸、無水コハク酸、コハク酸ジメチル、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、セバシン酸、セバシン酸ジメチル、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルがより好ましい。

【0034】多官能のエポキシ化合物の例としては、エ

チレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフエニルエーテル、ジグリシジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド等のジグリシジル化合物、

【0035】ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族ジエポキシ化合物、ジシクロジエンオールエポキシドグリシジルエーテル等の脂肪族と脂環族のエポキシを持つジエポキシ化合物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種類以上組み合わせで使用することが出来る。

【0036】その中でも得られる乳酸系ポリエーテル共重合体の物性及びゲル化等を防ぐ反応性制御の容易性の見地からは、ジエポキシ化合物類がより好ましく、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、

【0037】ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族ジエポキシ化合物、ジシクロジエンオールエポキシドグリシジルエーテル等の脂肪族と脂環族のエポキシを持つジエポキシ化合物がより好ましい。

【0038】これら水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)の使用量は、乳酸系ポリエーテル共重合体(C)と(E)の合計重量或いは乳酸系ポリエーテル共重合体(H)の重量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。0.1重量%未満では、高分子量化が不十分であり、10重量%を越えるとゲル化が発生しやすくなる。また、これらの反応に際しては、触媒を使用してもよく、その使用量は、乳酸系ポリエーテル共重合体の重量に対し、0.001~5重量%で用いる。鎖延長剤(F)がジイソシアネートである場合の触媒としては、一般にウレタン化触媒として知ら

れる触媒はいずれも使用可能である。

【0039】これらウレタン化触媒としては、例えば、4級アミンや、錫、亜鉛、鉛、チタン等の金属およびその誘導体が挙げられる。これらの誘導体については特に金属有機化合物、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、オクタン酸錫、ジブチルチンジラウレート、塩化錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタンが適している。

【0040】鎖延長剤(F)がジカルボン酸の場合に、用いる触媒としては、一般にエステル化触媒として知られる触媒はいずれも使用可能で、例えば、オクタン酸錫、ジブチルチンジラウレート、ジアセトアセトキシオキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等が挙げられる。また鎖延長剤(F)がジエポキシ化合物の場合に、用いる触媒としては、一般にエポキシ化触媒として知られる触媒はいずれも使用可能であるが、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタン等のルイス酸触媒が好ましい。

【0041】乳酸系共重合体と水酸基と反応性の多官能基を持つ鎖延長剤(F)を反応させるには、乳酸系共重合体の重合反応が完結後、反応物中に鎖延長剤を混合し、短時間溶融状態で攪拌混合反応させるか、或いは重合により得られた乳酸系共重合体に改めて、これらを添加し溶融混合しても良い。また、乳酸系共重合体とこれら化合物の両者を共通溶剤に溶解させ、加熱、反応させても良い。多官能カルボン酸類に関して好ましいのは、得られた乳酸系共重合体に、これらを添加し溶融混合後、減圧下で反応させる方法であり、これにより反応時間が速くなる。混合、反応させる温度は、一般に40℃～240℃、好ましくは60℃～190℃である。また減圧反応させる場合の減圧度は、100 Torr以下、好ましくは10 Torr以下、更に好ましくは3 Torr以下である。

【0042】本発明のラクタイドとポリエーテルポリオールを重合させるには、重合触媒を使用することが望ましい。本発明で使用する触媒としては、一般に環状エステル類の重合触媒、エステル交換触媒としても知られる錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属、およびその誘導体が挙げられる。これらの誘導体については特に金属有機化合物、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的には、オクタン酸錫、ジブチルチンジラウレート、塩化錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウムが適している。

【0043】重合触媒の使用量は、溶媒を除く重合成分

の合計に対して0.005～0.2重量%が好ましく、重合速度が十分に速く、かつ得られた乳酸系ポリエーテル共重合体の着色を少なくするためには、特に0.01～0.1重量%が好ましい。本発明で用いる乳酸系ポリエーテル共重合体の重量平均分子量は1,000～300,000である。高い分子量を有する樹脂の方が強度が高いため、特に、フィルム、シート、射出成形品等の成形樹脂として使用する為には、該重量平均分子量は10,000～300,000であることが好ましい。

【0044】本発明の乳酸系ポリエーテル共重合体には、残留ラクタイドもしくは残留モノマーやオリゴマーが出来るだけ少ないことが好ましい。残留ラクタイドもしくは残留モノマーやオリゴマーが少ない乳酸系ポリエーテル共重合体を得るには、共重合の乳酸系ポリエーテル共重合体を減圧下で脱揮して、残留ラクタイドを除去すると共に、乳酸系ポリエーテル共重合体のラクタイド重合触媒の触媒失活剤を用いることが望ましい。本発明で使用する触媒失活剤としては、一般に1つ以上のリン酸またはリン酸エステル類を有する化合物、または、1つ以上のカルボン酸を有する化合物、1つ以上の硫酸または硫酸エステル類を有する化合物、1つ以上の硝酸または硝酸エステル類を有する化合物、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0045】なかでも、ポリマー鎖の切断を抑え、効率よく触媒と結合するためにはリン酸またはリン酸エステルを有する化合物が好ましく、一般にはアルキルホスフェートと呼ばれる化合物とアルキルホスホネートと呼ばれる化合物群である。より具体的な構造としては、炭素数1以上20以下のアルキル鎖を1つもしくは2つを有するリン酸エステル類とこれらの混合物が好ましい。さらに具体的な名称を挙げれば、モノメチルホスフェート、ジメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、ジエチルホスフェート、モノプロピルホスフェート、ジプロピルホスフェート、モノイソプロピルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、

【0046】モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、モノエチルヘキシルホスフェート、ジエチルヘキシルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジデシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、モノテトラデシルホスフェート、ジテトラデシルホスフェート、モノヘキサデシルホスフェート、ジヘキサデシルホスフェート、モノオクタデシルホスフェート、ジオクタデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、

【0047】ジベンジルホスフェート、モノメチルメチルホスホネート、モノエチルエチルホスホネート、モノプロピルプロピルホスホネート、モノイソプロピルイソプロピルホスホネート、モノブチルブチルホスホネート、モノペンチルペンチルホスホネート、モノヘキシルヘキシルホスホネート、モノオクチルオクチルホスホネート、モノエチルヘキシルエチルヘキシルホスホネート、モノデシルデシルホスホネート、モノイソデシルイソデシルホスホネート、モノウンデシルウンデシルホスホネート、モノドデシルドデシルホスホネート、モノテトラデシルテトラデシルホスホネート、モノヘキサデシルヘキサデシルホスホネート、モノオクタデシルオクタデシルホスホネート、モノフェニルフェニルホスホネート、モノベンジルベンジルホスホネート、ジメチルホスホネート、

【0048】ジエチルホスホネート、ジプロピルホスホネート、ジイソプロピルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジペンチルホスホネート、ジヘキシルホスホネート、ジオクチルホスホネート、ジエチルヘキシルホスホネート、ジデシルホスホネート、ジイソデシルホスホネート、ジウンデシルホスホネート、ジドデシルホスホネート、ジテトラデシルホスホネート、ジヘキサデシルホスホネート、ジオクタデシルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、およびこれらの混合物が使用できる。混合物については一般にアルキルアシッドホスフェートと称されるものもある。化合物中のジアルキル鎖については、2つのアルキル鎖が異なっているとしてもよく、またこれらの混合物でも問題ない。

【0049】触媒失活剤は、重合工程が終了した後に添加することが好ましい。具体的な添加時期についてはラクタイド等のモノマーのポリマーへの転化率が85%以上であることが好ましく、更に効率よい脱揮工程を考慮すると93%以上であることが好ましい。添加量は失活剤の種類、触媒の種類、失活反応条件によって異なるが反応終了後のポリマー取り出し前に触媒重量の50%から400%を添加することが好ましく、失活剤によりポリマー鎖の切断を最小に抑えることができる。失活反応は攪拌に大きく依存するが、比較的早く、通常1分程度で十分であり、好ましくは1～20分である。失活反応温度は140℃～210℃であることが好ましい。

【0050】次に、本発明の具体的な製造方法を説明する。ラクタイドとポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ポリオールとを混合して重合を行う反応は、混合物を加温溶融させるか、溶剤によって反応物を希釈混合後、重合触媒を添加する。無溶剤系での重合温度は、ラクタイドの融点以上で、かつ200℃以下の温度が重合の平衡上望ましく、また分解反応にともなうラクタイド系ポリエーテルポリエステルの着色を防ぐことができる。ラクタイドの融点は100℃付近であり、100℃以上200℃以下の温度、更に好ましくは、140～1

90℃が重合の平衡上望ましく、分解反応にともなう乳酸系ポリエーテルポリオールの分子量の低下や着色を防ぐことができる。

【0051】またラクタイドの分解、着色を防ぐため、全ての反応は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。特に窒素、アルゴンガス雰囲気下、またはバブリング状態で行う。同時に原料となるポリエーテルポリオール類も減圧乾燥等で水分を除去しておくことが好ましい。また、フォスファイト系化合物、フェノール系化合物等の酸化防止剤を使用することにより得られる共重合体の分子量の低下、着色等を防止することが出来る。

【0052】またラクタイドは溶剤に溶解できるため、溶剤を使用して重合でき、溶剤の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒も乾燥させて、水分を除去しておくことにより更に高分子量の共重合体を得られるため好ましい。本発明の高分子量の乳酸系共重合体は、通常の重合釜を使用したバッチ製造することも可能である。更に、連続製造方法により、製品品質、収率及び生産性の向上が図れる。

【0053】連続製造方法としては、その反応工程の全部又は一部に、2つ以上の、好ましくは3つ以上の直列に連結した攪拌式反応器、及び／又はスタティックミキサー、及び／又は横型反応装置、及び／又は縦型反応装置を使用する。2つ以上の直列に連結した攪拌式反応器としては、反応の進行と共に攪拌方法を変更し、効率の良い攪拌及び温度制御が可能な、2槽以上の直列に連結した攪拌式反応槽の使用が好ましい。スタティック・ミキサーとは、攪拌機を有する混合装置に対して、可動部分の無い、即ち攪拌機のない静的混合装置のことであり、具体的には、管内に固定された可動部分の無いミキシング・エレメントにより、流れを分割し、かつ流れ方向を転換または反転させ、流れを縦方向、横方向に分割・転換・反転を繰り返す事により溶液を混合する混合装置を言う。

【0054】ここで言う横型反応装置とは、リアクティブプロセッシングに用いられる単軸或いは2軸押し機のようなエキストルーダーはもちろん、滞留時間が1時間以上と言った長時間可能な2軸反応器のことを言う。また縦型反応装置とは、下方から原料供給を行い上方から製品を取り出す機構を持ったショートパスが少ない攪拌反応装置のことを言う。これら連続製造方法は、溶剤等を使用しても重合できる。これにより、得られた高分子量の乳酸系共重合体は融点が高い上、溶融粘度が高く、重合させ難いが、溶剤を加えることによって重合系の粘度は下がり、攪拌が容易になり、重合を行いやすくなる。

【0055】特にスタティックミキサーを備えた連続重



合装置を使用する場合、重合溶液の押し出し圧力が下がり、また、温度コントロールを目的として熱媒用内部装置や攪拌を目的とした邪魔板を持った重合装置では装置を軽装化でき有効である。攪拌が容易なために温度コントロールが容易で重合装置中で温度が均質であり、着色等がより少ない高分子量の乳酸系共重合体が得られる。また重合後期に残留したラクタイド、溶剤および臭気を持った物質を取り除く目的で減圧下に脱揮を行うことが望ましい。この脱揮工程によって残留ラクタイド量を減少することができ、得られた高分子量の乳酸系共重合体の保存安定性を著しく増すことが出来る。

【0056】残留ラクタイドは、乳酸系ポリエーテル共重合体をシート・フィルムにした場合、水分の付着等による加水分解や熱による融着の原因となり好ましくない。また製品化したフィルム・シートから昇華により飛散し好ましくない。この為、本発明の乳酸系共重合体中の残留ラクタイド量は、2重量%以下にすることが望ましい。さらに好ましくは1重量%以下にする。具体的な脱揮の方法としては、1軸あるいは2軸の押出機、横型反応機、薄膜蒸留機、ポット型減圧装置等で行う。脱揮の条件としては、重合後に減圧下、加熱しながら取り出しを行う方法が好ましい。乳酸系共重合体の分子量を低下させない為に、脱揮条件は、脱揮時間は5秒～10分、温度は100～230℃、減圧度は0.1～600 Torrで行なうことが好ましい。

【0057】その他の脱揮方法としては、重合終了後に、乳酸系共重合体をペレット化、または粉碎し、減圧下、加熱しながら取り出しを行う方法がある。この場合も乳酸系共重合体の分子量を低下させない目的で、脱揮時間は2～400分、温度は60～200℃、減圧度は0.1～50 Torrが好ましい。また、残留ラクタイドを脱揮する直前に触媒失活剤を使用することにより、重合触媒を失活させ、バックバイトによるラクタイドの発生を防止することが出来、その添加時期については、バッチ重合では重合反応終了後に添加攪拌し、取り出すことが好ましい。または、取り出しライン中に添加ラインをつくり混合し取り出すことも可能である。スタティックミキサー、CSTR、および2軸押し出し機による連続反応の場合には反応終了点以降に失活剤の添加ラインをつくり混合し取り出すことが好ましい。

【0058】本発明による製造方法は、高い剛性を有する高分子量乳酸系ポリエステルから高い柔軟性を有する高分子量乳酸系ポリエステルまでを提供できる。即ち、分解性、引っ張り弾性率にして500～50,000 kg/cm<sup>2</sup>を有し、広く汎用樹脂として使用し得るシート・フィルム等の包装材料用樹脂、発泡用樹脂、押し出し成形用樹脂、射出成形用樹脂、インキ用樹脂、ラミネーション用樹脂等の汎用樹脂として有用なポリマーを提供することができ、特に包装材料用ポリマーの製造方法として有用である。

【0059】本発明の乳酸系ポリエーテル共重合体は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールを1種類使用しただけでは達成できなかった高い耐熱性を発現でき、またポリエーテルポリオールの割合を少量にして、耐熱性と剛性を持たせた場合は、従来は脆い性質を有していたものも、鎖延長剤と反応させることにより、従来の乳酸系ポリエーテル共重合体に比べ高分子量化が可能となり、高い耐熱性を有したまま脆さが消失し、耐熱性、剛性及び高靱性の高い性質を発現でき、また、ポリエーテルポリオールの割合を多量にして、柔軟性を持たせた場合は、従来の乳酸系ポリエーテル共重合体に比べ高分子量化が可能となるため、耐熱性及び柔軟性の高い性質を有する樹脂までの様々な乳酸系ポリエーテル共重合体を製造できる。

【0060】本発明で得られる乳酸系ポリエーテル共重合体は、良好な生分解性を持ち、汎用樹脂、包装材料等に使用された後に廃棄されたり、製造工程上から廃棄されたとしても、廃棄物の減量に役立つ。土中や海水中に投棄された場合は、加水分解、微生物等による分解を受け、数カ月の間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解される。

#### 【0061】

【実施例】以下に実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、もとより本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、ポリエーテルポリオールの分子量測定は末端基定量法で測定し、その他の分子量測定はGPC測定装置（以下GPCと略、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒）によりポリスチレン標準サンプルとの比較で測定した。

【0062】また、引張強度試験の測定条件は、初期試料長50mm、クロスヘッド速度40mm/minで行った。試験片はホットプレス機で160～180℃、200 kg/cm<sup>2</sup>、2分間の条件下で作成した250μm厚のフィルムを幅15mm×長さ80mmに切り、測定した。フィルムインパクト強度の測定条件は、JIS P 8134法に従い測定した。耐熱性試験として、動的粘弾性の温度依存性に関する試験法（JIS-K 7198, A法）を行い、貯蔵弾性率（E'）が3900 MPaでの温度を耐熱温度とした（これは実用強度を考慮した場合、貯蔵弾性率（E'）3900 MPa以上必要なためである）。

【0063】〔実施例1〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量400のポリエチレングリコールを2.5g、数平均分子量400のポリプロピレングリコールを2.5g、L-ラクタイド95.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、

溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量12,000、重量平均分子量14,000であった。

【0064】これに2,4-トリレンジイソシアネート1.5gを加えて更に1時間反応した。これにモノステアリルホスフェートとジステアリルホスフェートの混合物の10%トルエン溶液を8000ppm加え、20分攪拌した後、4torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。20分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量41,000、重量平均分子量74,000であった。また、引張伸度は29%、フィルムインパクト強度は0.15J、耐熱温度は55℃であった。

【0065】〔実施例2〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量400のポリエチレングリコールを3g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを7g、L-ラクタイド85.5g、D-ラクタイド4.5g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、165℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。2時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量6,000及び43,000、重量平均分子量7,000及び48,000の2ピークであった。

【0066】これにコハク酸ジメチル0.8gとテトラブトキシチタン0.5gを加えた後、5Torr減圧して3時間反応させた。これにモノイソプロピルホスフェートとジイソプロピルホスフェートの混合物の10%トルエン溶液を300ppm加え、20分攪拌した後、10torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。30分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量56,000、重量平均分子量109,000であった。また、引張伸度は40%、フィルムインパクト強度は0.15J、耐熱温度は56℃であった。

【0067】〔実施例3〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000ポリエチレングリコールを21g、数平均分子量400ポリプロピレングリコールを9g、L-ラクタイド63g、D-ラクタイド7.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量12,000及び2,000、重量平均分子量13,000及び2,500の2ピークであっ

た。

【0068】これに無水ピロメリット酸4.6gを加えて更に2時間反応した。これにモノオクチルホスフェートとジオクチルホスフェートの混合物の10%トルエン溶液を1000ppm加え、10分攪拌した後、3torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量32,000、重量平均分子量62,000であり、引張伸度は170%、フィルムインパクト強度は0.24J、耐熱温度は48℃であった。

【0069】〔実施例4〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコールを9.0g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを1.0g、L-ラクタイド90g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量33,000、重量平均分子量36,000であった。

【0070】これにエチレングリコールジグルシジルエーテル0.9gを加えて更に1時間反応した。これにモノエチルヘキシルホスフェートとジエチルヘキシルホスフェートの混合物の20%トルエン溶液を800ppm加え、5分攪拌した後、1torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量118,000、重量平均分子量201,000であった。また、引張伸度は44%、フィルムインパクト強度は0.17J、耐熱温度は60℃であった。

【0071】〔実施例5〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコールを5.0g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを5.0g、L-ラクタイド85.5g、D-ラクタイド4.5g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量32,000、重量平均分子量35,000であった。

【0072】これにヘキサメチレンジイソシアネート0.7gとオクタン酸錫0.9gを滴下した後、更に1時間反応した。これにエチルヘキシルアシッドホスフェートの20%トルエン溶液を600ppm加え、5分攪拌した後、8torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。20分でラクタイドはGPC上では検出

不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量101,000、重量平均分子量188,000であり、引張伸度は39%、フィルムインパクト強度は0.19J、耐熱温度は54℃であった。

【0073】〔実施例6〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコールを15.0g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを15.0g、L-ラクタイド63.0g、D-ラクタイド7.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量13,000、重量平均分子量15,000であった。

【0074】これにイソホロンジイソシアネート2.4gと酢酸亜鉛0.4gを加えて更に1時間反応した。これにモノエチルヘキシルホスフェートの10%トルエン溶液を1500ppm加え、3分攪拌した後、1torrの真空度、180℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、より数平均分子量43,000、重量平均分子量81,000であった。また、引張伸度は210%、フィルムインパクト強度は0.38J、耐熱温度は46℃であった。

【0075】〔実施例7〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコールを5.0g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを45.0g、L-ラクタイド50.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量9,000、重量平均分子量10,000であった。

【0076】これにビスフェノールAジグリシジルエーテル5.1gと塩化チタン0.2gを加えて更に1時間反応した。これにジエチルヘキシルホスフェートの20%トルエン溶液を800ppm加え、1分攪拌した後、1torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量39,000、重量平均分子量72,000であった。また、引張伸度は330%、フィルムインパクト強度は0.25J、耐熱温度は41℃であった。

【0077】〔実施例8〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコールを

4.5g、数平均分子量400のポリプロピレングリコールを0.5g、L-ラクタイド80.8g、D-ラクタイド14.2g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量93,000及び12,000、重量平均分子量109,000及び14,000の2ピークであった。

【0078】これにセバシン酸0.4gとテトラプロキシチタン0.5gを加えた後、5Torr減圧して4時間反応させた。これにモノイソデシルホスフェートとジイソデシルホスフェートの混合物の10%トルエン溶液を800ppm加え、5分攪拌した後、1torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量121,000、重量平均分子量225,000であり、引張伸度は26%、フィルムインパクト強度は0.13J、耐熱温度は62℃であった。

【0079】〔実施例9〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量20,000のポリエチレングリコールを21.0g、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを9.0g、L-ラクタイド70.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量59,000及び17,000、重量平均分子量69,000及び20,000の2ピークであった。

【0080】これに1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル3.0gと塩化亜鉛0.7gを加えて更に1時間反応した。これにモノエチルヘキシルホスフェートとジエチルヘキシルホスフェートの混合物の20%トルエン溶液を1000ppm加え、5分攪拌した後、1torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。20分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量89,000、重量平均分子量172,000であった。また、引張伸度は240%、フィルムインパクト強度は0.21J、耐熱温度は52℃であった。

【0081】〔実施例10〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量2,000のポリ(エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド)ブロックポリマーであるニューボールPE-61(三洋化成工業(株)製)を50.0g、L-ラクタイド50.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、

混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量5,000、重量平均分子量6,000であった。

【0082】これに無水ピロメリット酸1.3gとイソプロピルチタネート0.3gを加えた後、5Torr減圧して1時間反応させた。これにモノエチルヘキシルホスフェートとジエチルヘキシルホスフェートの混合物の20%トルエン溶液を1000ppm加え、5分攪拌した後、10torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。30分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量35,000、重量平均分子量72,000であった。また、引張伸度は300%、フィルムインパクト強度は0.30J、耐熱温度は41℃であった。

【0083】〔実施例11〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量4,000のポリ(エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド)ブロックポリマーであるニューポールPE-75(三洋化成工業(株)製)を30.0g、L-ラクタイド70.0g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量17,000、重量平均分子量20,000であった。

【0084】これにイソホロンジイソシアネート2.1gとジブチルチンジラウレート0.3gを加えて更に1時間反応した。これにモノエチルヘキシルホスフェート20%トルエン溶液を1000ppm加え、5分攪拌した後、5torrの真空度、190℃で残留ラクタイドを除いた。20分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量45,000、重量平均分子量86,000であった。また、引張伸度は200%、フィルムインパクト強度は0.31J、耐熱温度は48℃であった。

【0085】〔実施例12〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、数平均分子量20,000のポリ(エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド)ブロックポリマーであるニューポールPE-128(三洋化成工業(株)製)を10.0g、L-ラクタイド95.5g、D-ラクタイド4.5g、トルエン20mlを仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。1時間反応後、生成した乳酸系ポリエーテル共重合体をサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量95,000、重量平均分子量111,000であった。

【0086】これにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル0.3gと三塩化アルミニウム0.5gを加えて更に1時間反応した。これにジエチルヘキシルホスフェート10%トルエン溶液を600ppm加え、3分攪拌した後、3torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。10分でラクタイドはGPC上では検出不能になった。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体は透明で、数平均分子量132,000、重量平均分子量201,000であった。また、引張伸度は58%、フィルムインパクト強度は0.17J、耐熱温度は65℃であった。

【0087】〔比較例1〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、分子量1,000のトリオール型ポリプロピレングリコール50gと、DL-ラクタイド40g、プロピレンオキサイド10gを複合シアン化物錯体触媒の存在下反応させて、数平均分子量2,000の乳酸系ポリエーテル共重合体を得た。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体50gと、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート9.4gを100℃で8時間反応させ、数平均分子量4,000、重量平均分子量6,000の乳酸系ポリエーテル共重合体を得た。また、引張伸度は280%、フィルムインパクト強度は0.08J、耐熱温度は15℃であった。

【0088】〔比較例2〕攪拌機、精留塔、ガス導入管を付した3つ口の200mlセパラブルフラスコに、分子量700の直鎖型ポリプロピレングリコール50gと、D-ラクタイド40g、プロピレンオキサイド5.0g、ε-カプロラクトン5.0gを複合シアン化物錯体触媒の存在下反応させて、数平均分子量1,500の乳酸系ポリエーテル共重合体を得た。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体50gと、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート3.9gを混合後、80℃に昇温し3時間攪拌して末端イソシアネートプレポリマーを合成した。この溶液を室温まで冷却後、1,4-ブタンジオール1.4gを加え、130℃で3時間反応させた。

【0089】更に、3torrの真空度、200℃で残留ラクタイドを除いた。60分後でもラクタイドはGPC上で3.2重量%検出された。得られた乳酸系ポリエーテル共重合体の数平均分子量は3,000、重量平均分子量4,000であった。また、引張伸度は120%、フィルムインパクト強度は0.05J、耐熱温度は28℃であった。

【0090】〔生分解性試験〕実施例1～12と比較例1及び2で得られた乳酸系ポリエーテル共重合体について、コンポストによる生分解性試験を行った。試験片は175℃、200kg/cm<sup>2</sup>、2分間の条件下でホットプレスを使用し、厚さ10cm×10cm、250μmのシートを作成したものを用いた。コンポスト試験としては、ドッグフード及びエコロンボ菌(アロン化成社

製)を入れたコンポスト化機械(静岡精機社製)を用い、内部を $50 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で制御して3ヶ月間行い、試験前後の重量平均分子量の減少率(試験後の $M_w$ /試験前の $M_w \times 100$ )を測定した。これらの結果を表1に示

す。

【0091】

【表1】

	Mw (k)	引張伸度 (%)	フィルムが $^{\circ}\text{C}$ 外強度 (J)	耐熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	分子量減少率 (%)
実施例 1	74	29	0.15	55	68
実施例 2	109	40	0.15	56	70
実施例 3	62	170	0.24	48	55
実施例 4	201	44	0.17	60	50
実施例 5	188	39	0.19	54	52
実施例 6	81	210	0.38	46	41
実施例 7	72	330	0.25	41	72
実施例 8	225	26	0.13	62	63
実施例 9	172	240	0.21	52	51
実施例 10	72	300	0.30	41	51
実施例 11	86	200	0.31	48	69
実施例 12	201	58	0.17	65	45
比較例 1	6	280	0.08	15	65
比較例 2	4	120	0.05	28	58

【0092】

【発明の効果】本発明は、高分子量で耐熱性、熱安定性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生

分解性の高分子量乳酸系ポリエーテル共重合体の製造方法を提供できる。